

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

12/18/03

1

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN

AN 1997-316667 [29] WPIX Full-text

DNC C1997-102230

TI Formed product consisting of modified polyolefin-resin - prepared by dissolving or dispersing carbon di oxide gas and/or water as flaming agent in modified polyolefin resin, and then expanding.

DC A14 A17

PA (KANF) KANEBUCHI KAGAKU KOGYO KK

CYC 1

PI JP--09124827 A 19970513 (199729)* 11p C08J-009-12 <--

ADT JP--09124827 A 1995JP-0285162 19951101

PRAI 1995JP-0285162 19951101

IC ICM C08J-009-12

AB JP 09124827 A UPAB: 19970716

The preparation of the formed product comprises dissolving or dispersing carbon dioxide gas and/or water as foaming agent in modified polyolefin-type resin obtained by melt blending polyolefin-type resin, polystyrene-type resin, aromatic vinyl monomer and radical polymerisation initiator and expanding.

ADVANTAGE - The foamy product obtained has high expanding rate, high content of independent cell and good surface appearance. Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A02-A03; A04-C01A; A04-G01B; A04-G01C; A07-A02D; A08-B; A08-B02;
A11-B06; A12-S04A3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124827

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 J 9/12

識別記号

C E S

庁内整理番号

F I

C 0 8 J 9/12

技術表示箇所

C E S

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平7-285162

(22) 出願日

平成7年(1995)11月1日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 富田 春生

兵庫県神戸市須磨区多井畑東町28-1

(72) 発明者 三山 治

大阪府摂津市学園町1-2-31

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 発泡剤として炭酸ガスおよび／または水を用い、発泡倍率が高く、独立気泡率が高く、外観美麗な改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体およびラジカル重合開始剤を溶解混練してえられる改質ポリオレフィン系樹脂に、発泡剤として炭酸ガスおよび／または水を溶解または分散させたのち発泡させる改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体の製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体およびラジカル重合開始剤を溶融混練してえられる改質ポリオレフィン系樹脂に、発泡剤として炭酸ガスおよび／または水を溶解または分散させたのち発泡させる改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体の製法。

【請求項2】 前記芳香族ビニル単量体がスチレン、メチルスチレンおよびジビニルベンゼンよりなる群から選ばれた1種または2種以上である請求項1記載の製法。

【請求項3】 前記ラジカル重合開始剤がパーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイドおよびパーオキシエステルよりなる群から選ばれた1種または2種以上である請求項1または2記載の製法。

【請求項4】 前記ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂もしくはエチレンとプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体樹脂である請求項1ないし3のいずれかに記載の製法。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の製法によりえられる発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体およびその製法に関する。さらに詳しくは、本発明は、発泡剤として、安全性が高く、環境に悪影響をおよぼすことのない炭酸ガスおよび／または水を用いる改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体、およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂からなる発泡体は、一般に軽量で断熱性や外部からの応力の緩衝性が良好であることから、断熱材、緩衝材、芯材、食品容器などに幅広く利用されている。なかでも、ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体は、耐薬品性、耐衝撃性および耐熱性が良好であるため、とくに緩衝材として好適に利用されている。

【0003】これらポリオレフィン系樹脂からなる発泡体の製法の例としては、熱分解型発泡剤をこの樹脂に混練させたのち、これを該熱分解型発泡剤の分解温度以上の温度に加熱することにより発泡させる化学発泡法があげられる。また、ブタンやプロパンなどの低沸点有機溶剤やフロンなどの蒸発潜熱が高い発泡剤を、溶融状態の樹脂に高圧下で圧入させ、これを低圧雰囲気下に放出し、発泡させるガス発泡法も知られている。

【0004】前記化学発泡法によれば、好適な特性を有する発泡体をうることができるが、高発泡倍率の発泡体を製造するにばあい、大量の熱分解型発泡剤の使用が必要となり、コストが高くなるという欠点を有するものであり、さらに、発泡剤の分解残渣が発泡体中に残り、この

分解残渣により、着色や臭気が発生することがあるという問題点も有するものであった。

【0005】ブタンやプロパンなどの低沸点有機溶剤を用いるガス発泡法によれば、前述のような発泡剤の分解残渣が発泡体中に残るといった問題はないが、発泡体の製造時に、これら低沸点有機溶剤に引火して、発火したり、爆発する危険性があるので、この方法を用いるにばあいは、防爆設備を設ける必要がある。

【0006】また、フロンを発泡剤として用いる方法によれば、発火や爆発の危険性の問題はないが、この発泡剤がオゾン層を破壊するという問題を有する。

【0007】前述のそれぞれの問題点を解決する方法として、発泡剤として炭酸ガスおよび／または水を用いる方法が提案されている。しかしながら、一般のポリオレフィン系樹脂を、この炭酸ガスおよび／または水である発泡剤を用いて発泡させる方法では、高発泡倍率の発泡体をうることができない。この理由は、明らかではないが、炭酸ガスおよび水のポリオレフィン系樹脂への溶解性が低いことやポリオレフィン系樹脂の溶融時の強度が極めて低いことなどに起因するものと推測される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発泡剤として、炭酸ガスおよび／または水を用いる、発泡倍率が高く、独立気泡率が高く、外観美麗な改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、驚くべきことに、特定の改質したポリオレフィン系樹脂が、発泡剤として、炭酸ガスおよび／または水を用いるにばあいても、高発泡倍率であり、独立気泡率が高く、すぐれた外観を有する発泡体に成形しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体およびラジカル重合開始剤を溶融混練してえられる改質ポリオレフィン系樹脂に、発泡剤として炭酸ガスおよび／または水を溶解または分散させたのち発泡させる改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体の製法に関する。

【0011】前記芳香族ビニル単量体がスチレン、メチルスチレンおよびジビニルベンゼンよりなる群から選ばれた1種または2種以上であることが好ましい。

【0012】また、前記ラジカル重合開始剤がパーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイドおよびパーオキシエステルよりなる群から選ばれた1種または2種以上であることが好ましい。

【0013】また、前記ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂もしくはエチレンとプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体樹脂であることが好ましい。

【0014】また、本発明は、前記の製法によりえられる発泡体に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】前記改質ポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体およびラジカル重合開始剤を、該ポリオレフィン系樹脂が溶融する温度であり、かつ該ラジカル重合開始剤が分解する温度のもとで、混練することにより行うことができる。

【0016】本発明における、改質ポリオレフィン系樹脂が、発泡剤として、炭酸ガスおよび／または水を用いたばあいでも、高発泡倍率に発泡させることができる理由は明らかではないが、改質ポリオレフィン系樹脂の製造において、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体およびラジカル重合開始剤のうち、いずれが欠けたばあいであっても、本発明の目的は達成されない。

【0017】このようにしてえられる改質ポリオレフィン系樹脂は、発泡時の気泡壁の強度が高いので、発泡させるときに気泡壁が容易に破壊されない。

【0018】このような改質ポリオレフィン系樹脂を、発泡剤として、炭酸ガスおよび／または水を用いて発泡させることにより、発泡倍率が高く、独立気泡率が高く、すぐれた外観を有し、好適な機械特性を有する発泡体をうるることができる。

【0019】本発明において、溶融混練する前のポリオレフィン系樹脂（以下、改質前のポリオレフィン系樹脂ということもある）としては、一般にポリオレフィン系樹脂と称されるものを用いることができ、その範囲内での使用に制限はされないが、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂またはエチレンとプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体樹脂が、緩衝性や断熱性などの発泡体としての特性のバランスに優れている点から、好適に用いられる。

【0020】前記ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体、プロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体またはプロピレンとほかの単量体とのランダム共重合体などの結晶性の重合体があげられ、剛性が高く、安価であるという点からは前記プロピレンの単独重合体が好ましく、剛性および耐衝撃性がともに高いという点からは前記プロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体が好ましい。改質前のポリプロピレン系樹脂がプロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体またはプロピレンとほかの単量体とのランダム共重合体であるばあい、ポリプロピレン系樹脂の特徴である高結晶性、高い剛性および良好な耐薬品性を保持する点から、含有されるプロピレン単量体成分が全体の75重量%以上であることが好ましく、全体の90重量%以上であることがさらに好ましい。

【0021】前記ポリプロピレン系樹脂において、プロ

ピレンと共重合しうるほかの単量体としては、 α -オレフィン、環状オレフィン、ジエン系単量体およびビニル単量体よりなる単量体の群から選ばれた1種または2種以上の単量体があげられる。また、この単量体としてはプロピレンと共重合しやすく、安価である点から、 α -オレフィンまたはジエン系単量体が好ましい。

【0022】前記のプロピレンと共重合しうる α -オレフィンの例としては、ブテン-1、イソブテン、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3,4-ジメチルブテン-1、ヘプテン-1、3-メチルヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1などの炭素数が4~12の α -オレフィンなどがあげられる。また、前記のプロピレンと共重合しうる環状オレフィンの例としては、シクロペンテン、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,8,8a-6-オクタヒドロナフタレンなどがあげられる。また、前記のプロピレンと共重合しうるジエン系単量体の例としては、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどがあげられる。また、前記のプロピレンと共重合しうるビニル単量体の例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸などがあげられる。

【0023】これらの単量体のうち、ブテン-1が安価である点からさらに好ましい。

【0024】前記ポリエチレン系樹脂としては、エチレンの単独重合体、エチレンとほかの単量体とのブロック共重合体またはエチレンとほかの単量体とのランダム共重合体などの結晶性の重合体があげられ、剛性が高く、安価であるという点からは前記エチレンの単独重合体が好ましく、剛性および耐衝撃性がともに高いという点からは前記エチレンとほかの単量体とのブロック共重合体が好ましい。改質前のポリエチレン系樹脂がエチレンとほかの単量体とのブロック共重合体またはエチレンとほかの単量体とのランダム共重合体であるばあい、ポリエチレン系樹脂の特徴である高結晶性、高い剛性および良好な耐薬品性を保持する点から、含有されるエチレン単量体成分が全体の75重量%以上であることが好ましく、全体の90重量%以上であることがさらに好ましい。

【0025】前記ポリエチレン系樹脂において、エチレンと共重合しうるほかの単量体としては、炭素数4以上の α -オレフィン、環状オレフィン、ジエン系単量体およびビニル単量体よりなる単量体の群から選ばれた1種または2種以上の単量体があげられる。また、この単量体としてはプロピレンと共重合しやすく、安価である点

から、炭素数4以上の α -オレフィンまたはジエン系単量体が好ましい。

【0026】前記のエチレンと共重合しうる炭素数4以上の α -オレフィンの例としては、ブテン-1、イソブテン、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3,4-ジメチルブテン-1、ヘプテン-1、3-メチルヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1などの炭素数が4~12の α -オレフィンなどがあげられる。また、前記のエチレンと共重合しうる環状オレフィンの例としては、シクロペンテン、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,8,8a-6-オクタヒドロナフタレンなどがあげられる。また、前記のエチレンと共重合しうるジエン系単量体の例としては、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどがあげられる。また、前記のエチレンと共重合しうるビニル単量体の例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸などがあげられる。

【0027】これらの単量体のうち、ブテン-1が安価である点からさらに好ましい。

【0028】また、前記エチレンとプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体においては、その共重合比は制限されない。

【0029】また、前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂とポリエチレン系樹脂との混合物であってもよい。

【0030】前記の改質前のポリオレフィン系樹脂のポリマーの分子量(重量平均分子量)は入手しやすいという点から、5万~200万の範囲内にあることが好ましく、安価であるという点から、10万~100万の範囲内にあることがさらに好ましい。

【0031】本発明に用いうる前記芳香族ビニル単量体としては、たとえばスチレン； o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレンなどのメチルスチレン； α -クロロスチレン、 β -クロロスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレンなどのクロロスチレン； o -ブロモスチレン、 m -ブロモスチレン、 p -ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレンなどのブロモスチレン； o -フルオロスチレン、 m -フルオロスチレン、 p -フルオロスチレン、ジフルオロスチレン、トリフルオロスチレンなどのフルオロスチレン； o -ニトロスチレン、 m -ニトロスチレン、 p -ニトロスチレン、

ジニトロスチレン、トリニトロスチレンなどのニトロスチレン； o -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレン、ジヒドロキシスチレン、トリヒドロキシスチレンなどのビニルフェノール； o -ジビニルベンゼン、 m -ジビニルベンゼン、 p -ジビニルベンゼンなどのジビニルベンゼン； o -ジイソプロペニルベンゼン、 m -ジイソプロペニルベンゼン、 p -ジイソプロペニルベンゼンなどのジイソプロペニルベンゼンなどの1種または2種以上があげられる。これらのうちスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンなどのメチルスチレン、ジビニルベンゼンまたはジビニルベンゼン異性体混合物が安価であるという点で好ましい。

【0032】本発明における改質ポリオレフィン系樹脂は、前述のように、芳香族ビニル単量体、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂およびラジカル重合開始剤をとともに熔融混練することにより製造される。このようにして製造されることにより、ポリオレフィン系樹脂成分とポリスチレン系樹脂成分との相溶性がよくなり、ポリオレフィン系樹脂成分をマトリックスとし、このマトリックスに極めて小さい粒子径のポリスチレン系樹脂成分が分散している構造を有するものである。

【0033】前記芳香族ビニル単量体の添加量としては、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.1~50重量部、さらには0.1~30重量部であることが、改質ポリオレフィン系樹脂において、ポリオレフィン系樹脂成分とポリスチレン系樹脂成分との相溶性が好適に改良される点で好ましい。

【0034】芳香族ビニル単量体の添加量が、前記の範囲より少ないばあい、前記発泡性の改良効果が不充分となる傾向があり、一方前記の範囲より多いばあい、多量のラジカル重合開始剤が必要になるため、コスト的に不利になる傾向がある。

【0035】前記芳香族ビニル単量体には、芳香族ビニル単量体とこの芳香族ビニル単量体に共重合可能なほかのビニル単量体とが併用されてもよい。

【0036】前記芳香族ビニル単量体に共重合可能なほかのビニル単量体としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸グリシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸グリシルなどのメタクリル酸エステルなどがあげられる。

【0037】前記芳香族ビニル単量体と、この芳香族ビ

ニル単量体に共重合可能なほかのビニル単量体とが併用されるばあい、芳香族ビニル単量体100重量部に対して、芳香族ビニル単量体に共重合可能なほかのビニル単量体が100重量部未満で併用されることが好ましく、75重量部未満で併用されることがさらに好ましい。芳香族ビニル単量体に共重合可能なほかのビニル単量体の量が前記の範囲を超えると、好適な形状や外観を有する発泡体をうることができない傾向がある。

【0038】前記ポリスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ABS樹脂などがあげられる。これらのうち、安価であるという点から、ポリスチレンが好ましい。

【0039】前記ポリスチレン系樹脂のポリマーの分子量(重量平均分子量)は、入手しやすいという点から、1万~100万の範囲内にあることが好ましい。

【0040】前記ポリスチレン系樹脂の添加量は、発泡性を改良し、かつポリオレフィン系樹脂本来の性質を損わないの点から、改質前のポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.1~50重量部であることが好ましく、1~30重量部であることがさらに好ましい。

【0041】前記ラジカル重合開始剤としては、一般に過酸化物またはアゾ化合物などがあげられるが、本発明においては、ポリオレフィン系樹脂のポリマー分子に対し、水素引き抜き能を有するラジカル重合開始剤などの化合物の存在が必要である。

【0042】このラジカル重合開始剤としては、一般に過酸化物、アゾ化合物などがあげられ、具体的には、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシドなどのケトンパーオキシド；1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール；パーメタンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド；ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド；ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド；ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；tert-ブチルパーオキシオクテート、tert-ブチル

パーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステルなどの有機過酸化物があげられる。これらのうち、とくに水素引き抜き能が高いものが好ましく、たとえば1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール；ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド；ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド；tert-ブチルパーオキシオクテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステルなどの1種または2種以上があげられる。

【0043】前記ラジカル重合開始剤の添加量は、改質ポリオレフィン系樹脂の熔融粘度が過度に低下せず、かつ経済的であるという点から、改質前のポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲内にあることが好ましく、0.1~5重量部の範囲内にあることがさらに好ましい。

【0044】前記ラジカル重合開始剤の添加量が、前記の範囲より少ないばあい、改質効果を十分にえられない傾向があり、一方前記の範囲より多いばあい、好適な形状や外観を有する発泡体をえられない傾向がある。

【0045】改質前のポリオレフィン系樹脂には、必要に応じて、ポリスチレン系樹脂のほかの樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。前記ポリスチレン系樹脂のほかの樹脂またはゴムとしては、たとえばポリブテン-1、ポリイソブテン、ポリペンテン-1、ポリメチルペンテン-1などのポリ α -オレフィン；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、プロピレン含有量が75重量%未満のプロピレン/

ブテン-1共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン/ α -オレフィン共重合体; プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン/ α -オレフィン/ジエン系単量体共重合体; エチレン/塩化ビニル共重合体、エチレン/塩化ビニリデン共重合体、エチレン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/メタクリロニトリル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリルアミド共重合体、エチレン/メタクリルアミド共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸金属塩共重合体、エチレン/メタクリル酸金属塩共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン/ビニル単量体共重合体; ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジエン系共重合体; ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチルなどのビニル重合体; 塩化ビニル/アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体などがあげられる。

【0046】改質前のポリオレフィン系樹脂に対するこれらの樹脂またはゴムの添加量は、これらの樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前記のように本発明の効果を損なわない範囲であればよいが、通常、25重量%程度以下であることが好ましい。

【0047】さらに、前記の改質前のポリオレフィン系樹脂には必要に応じて、酸化防止剤、金属不活性剤、燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、蛍光増白剤、金属石鹸、制酸吸着剤などの安定剤または架橋剤、連鎖移動剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

【0048】これら改質前のポリオレフィン系樹脂(各種の添加材料を含むばあいもある)は粒子状のものであってもペレット状のものであってもよく、その大きさや形はとくに制限されるものではない。

【0049】前記の添加材料(ほかの樹脂、ゴム、安定剤および/または添加剤)を用いるばあいは、この添加材料は予め改質前のポリオレフィン系樹脂に添加されているものであっても、この改質前のポリオレフィン系樹脂を熔融混練するときに添加されるものであってもよく、また熔融混練ののちに適宜の方法により添加されるものであってもよい。

【0050】また、改質前のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体、ラジカル重合開始剤および必要に応じて添加されるそのほかの添加材

料の混合方法および熔融混練方法はとくに制限されるものではなく、たとえば、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体、ラジカル重合開始剤および必要に応じて添加されるそのほかの添加材料を混合したのち熔融混練してもよいし、ポリオレフィン系樹脂およびポリスチレン系樹脂を熔融混練したのち、これに芳香族ビニル単量体、ラジカル重合開始剤および必要に応じて添加されるそのほかの添加材料を、同時にあるいは別々に、一括してあるいは分割して混合し、熔融混練してもよい。

【0051】また、熔融混練時の加熱温度が、樹脂の種類などにより異なるが、通常、130~400℃であることが、ポリオレフィン系樹脂が十分に熔融し、かつ熱分解しにくいという点で好ましい。また熔融混練の時間(ラジカル重合開始剤および芳香族ビニル単量体を混合してから時間)は、通常、1~60分間である。

【0052】前記の熔融混練の装置としては、ロール、コニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機または二軸押出機などの混練機、二軸表面更新機または二軸多円板装置などの横型攪拌機、ダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機など高分子材料を適宜の温度に加熱しえ、適宜の剪断応力を与えながら混練する装置があげられる。これらのうち、とくに単軸または二軸押出機が生産性の点から好ましい。また、各々の材料を十分に均一に混合するために前記熔融混練を複数回繰返してもよい。

【0053】前述のようにして、本発明における改質ポリオレフィン系樹脂を製造することができる。

【0054】このような改質ポリオレフィン系樹脂に、発泡剤として、炭酸ガスおよび/または水を溶解または分散させたのち発泡させることにより、本発明の改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体がえられる。

【0055】本発明の改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体の製法の例として、(1)溶解させた状態の改質ポリオレフィン系樹脂に前記発泡剤を圧入して、溶解させたのち、溶融押出機で押し出すことにより発泡体をうる方法、(2)前記改質ポリオレフィン系樹脂を粒子状に成形して、圧力容器内または水性懸濁液中で、この改質ポリオレフィン系樹脂粒子中に発泡剤を分散させ、つぎにこれを除圧発泡、すなわち発泡剤が分散している改質ポリオレフィン系樹脂粒子を加圧下に保ったのち、これ低圧雰囲気下に放出することにより発泡させて、予備発泡粒子を製造し、この予備発泡粒子を型内成形などの方法により発泡成形体にする方法などがあげられる。

【0056】本発明においては、発泡剤として、炭酸ガスおよび/または水を用いる。

【0057】前記方法(1)のばあい、前記発泡剤の圧入量は発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、改質ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、通常0.5~100重量部の範囲内にあることが

好ましい。

【0058】また、発泡体の気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、重炭酸ソーダークエン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。必要に応じて用いられるこの発泡核剤の添加量は、改質ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.01~1重量部であることが通常である。

【0059】また、前記方法(1)のばあい、押出機内で前記改質ポリオレフィン系樹脂を熔融させ、この押出機内に前記発泡剤を圧入し、高压に保持しつつ熔融状態の該改質ポリオレフィン系樹脂と混練し、十分に混練された改質ポリオレフィン系樹脂と前記発泡剤との混練体をダイより吐出することにより発泡体に成形しうる。この方法における熔融混練温度および熔融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、樹脂の種類などにより異なるが、熔融混練温度が130~300℃、熔融混練時間が1~120分間であることが通常である。

【0060】前記方法(2)のばあい、前記発泡剤の圧入量は発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、改質ポリオレフィン系樹脂(粒子)100重量部に対して、通常、1~20重量部の範囲内にあることが好ましい。

【0061】また、この方法においても、発泡体の気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、重炭酸ソーダークエン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。必要に応じて用いられるこの発泡核剤の添加量は、改質ポリオレフィン系樹脂(粒子)100重量部に対して、0.01~2重量部であることが通常である。

【0062】また、前記方法(2)において、圧力容器中で改質ポリオレフィン系樹脂粒子中に発泡剤を分散させる方法のばあい、通常、この改質ポリオレフィン系樹脂粒子をこの樹脂が部分的に熔融する温度に高めたのち、発泡剤を分散させる。

【0063】また、前記方法(2)において、水性懸濁液中で改質ポリオレフィン系樹脂粒子中に発泡剤を分散させる方法のばあい、通常、この改質ポリオレフィン系樹脂粒子を含む水性懸濁液をこの樹脂が部分的に熔融する温度に高めたのち、発泡剤を分散させる。

【0064】本発明における発泡体は、軽量性、断熱性、外部からの応力の緩衝性または圧縮強度が好適であるという点から、その密度が0.01~0.5g/cm³であることが好ましく、0.015~0.2g/cm³であることがさらに好ましい。また、その発泡倍率が3~90倍であることが好ましく、4.5~60倍であることがさらに好ましい。

【0065】また、本発明の発泡体は、好適な耐熱性を有し、外力の緩衝性がよく、そして好適な圧縮強度を有するという点から、その独立気泡率が50%以上である

ことが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

【0066】また、本発明における発泡体の製法において、製造しうる形状としてはシート状やボード状などの板状、チューブ状や袋状などの中空状、円柱状や円柱状や角柱状やストランド状などの柱状など様々な形状があげられ、板状であるものが幅広い使用用途を有する。前記の板状の発泡体としては、たとえば真空成形などに用いうる二次成形可能なシート状の発泡体として、独立気泡率が高い点、または二次成形時のドローダウンが小さい点などから好適に用いられ、また、緩衝材や芯材として用いられるような比較的厚いボード状の発泡体として、独立気泡率が高い点、または発泡倍率を高くしうる点などから好適に用いられる。

【0067】

【実施例】つぎに本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0068】実施例1

プロピレン単独重合体(住友化学工業(株)製、ノーブレンD501、230℃でのメルトフローインデックス0.4g/10分)80重量部とポリスチレン(旭化成工業(株)製、スタイロン685、200℃でのメルトフローインデックス2.1g/10分)15重量部とスチレン(和光純薬工業(株)製、特級)5重量部とラジカル重合開始剤として α 、 α' -ビス(4-tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日本油脂(株)製、パーブチルP)1重量部とを、(株)日本製鋼所製、二軸押出機(LABOTEX)を用いて熔融混練し、熔融押し出しすることにより、直径4mmのロッド状の改質ポリオレフィン系樹脂成形物をえた。このロッド状の改質ポリオレフィン系樹脂成形物を3mmの長さにて切断することにより改質ポリオレフィン系樹脂ペレットをえた。

【0069】前記二軸押出機は、同方向二軸タイプであり、シリンダーの孔径が32mm ϕ であり、最大スクリュウ有効長(L/D)が25.5であった。この二軸押出機のシリンダー部の設定温度を200℃とし、フィード部の設定温度を160℃にして加熱し、スクリュウの回転速度は各軸とも100rpmに設定した。

【0070】この改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを用いて、つぎの方法により丸棒状の発泡体を作製した。

【0071】改質ポリオレフィン系樹脂のペレット100重量部、ブレンドオイル(越谷化学工業(株)製、スーパーイズ)0.05重量部、および発泡核剤として重炭酸ナトリウムクエン酸(永和化成(株)製、セルボンSG/IC)0.1重量部をリボンブレンダーを用いて15分間混合した。この混合物をタンデム型押出機(第1段押出機シリンダー径が40mm ϕ 、第2段押出機シリンダー径が50mm ϕ)に供給し、第1段押出機

内にて、230℃で熔融したのち、第1段押出機のシリンダーの後半部分に設けられている圧入口より、発泡剤である炭酸ガスを、8MPaの圧力で圧入して混練し、これを第2段押出機内で樹脂温度が150℃になるように冷却し、オリフィスが3mmφ×25mmの円形ダイより押し出して、丸棒状の発泡体にした。

【0072】えられた丸棒状発泡体の発泡倍率および独立気泡率をつぎの方法により測定し、外観を目視でつぎの評価基準により評価した。

【0073】発泡倍率：改質ポリオレフィン系樹脂のおおよその密度を0.91(g/cm³)として、つぎの式：

発泡倍率(倍)=0.91(g/cm³)/発泡体の密度(g/cm³)

により求める。なお、発泡体の密度は、その発泡体の重量と水没法により求めた体積とから算出する。

【0074】独立気泡率：マルチピクノメータ(製品名、湯浅アイオニクス(株)製)を用い、ASTM D-2856に準じて測定する。

【0075】外観の評価基準：

○：未発泡部位やケバ、シワが見られない。

△：未発泡部位やケバ、シワが見られ、ややでこぼこしている。

×：未発泡部位やケバ、シワが見られ、でこぼこしている。

【0076】その結果、発泡倍率が30.5倍であり、独立気泡率が85%であり、外観の評価が○であった。

【0077】実施例2～5

二軸押出機へ供給するポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体、およびラジカル重合開始剤の種類と量を表1に示すとおりに代えたほかは実施例1と同様の方法で改質ポリオレフィン系樹脂ペレットをえた。

【0078】この改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを用い、第1段目の押出機内での樹脂の熔融温度、発泡剤の種類、発泡剤の圧入時の圧力および第2段目の押出機内での樹脂の冷却温度を表2に示すとおりに代えたほかは実施例1と同様の方法で丸棒状発泡体をえた。

【0079】この丸棒状発泡体の発泡倍率、独立気泡率および外観を実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表3に示す。

【0080】比較例1

プロピレン単独重合体(住友化学工業(株)製、ノーブレンD501)を改質せず、改質ポリオレフィン系樹

脂ペレットを用いる代りに、このプロピレン単独重合体を用い、表2に記載の発泡剤の圧入時の圧力に代えたほかは実施例1と同様にして、丸棒状発泡体を作製した。

【0081】この丸棒状発泡体の発泡倍率、独立気泡率および外観を実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表3に示す。

【0082】比較例2

ポリスチレン系樹脂であるポリスチレンを用いず、表1に記載のポリオレフィン系樹脂、芳香族ビニル単量体およびラジカル重合開始剤の表1に記載の量を用いたほかは、実施例1と同様の方法で改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを作製した。この改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを用い、表2に記載の発泡剤の圧入時の圧力に代えたほかは、実施例1と同様の方法で丸棒状の発泡体を作製した。

【0083】この丸棒状発泡体の発泡倍率、独立気泡率および外観を実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表3に示す。

【0084】比較例3

芳香族ビニル単量体であるスチレンを用いず、表1に記載のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂およびラジカル重合開始剤の表1に記載の量を用いたほかは実施例1と同様の方法で改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを作製した。この改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを用い、実施例1と同様の方法で丸棒状発泡体を作製した。

【0085】この丸棒状発泡体の発泡倍率、独立気泡率および外観を実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表3に示す。

【0086】比較例4

ラジカル重合開始剤であるα, α'-ビス(ジ-tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンを用いず、表1に記載のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂および芳香族ビニル単量体の表1に記載の量を用いたほかは実施例1と同様の方法で改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを作製した。この改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを用い、実施例1と同様の方法で丸棒状発泡体を作製した。

【0087】この丸棒状発泡体の発泡倍率、独立気泡率および外観を実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表3に示す。

【0088】

【表1】

表1-(1)

実施例 番 号	ポリオレフィン系樹脂 (重量部)	ポリスチレン系樹脂 (重量部)	芳香族ビニル単量体 (重量部)	ラジカル重合開始剤 (重量部)
1	ポリプロピレン*1 (80)	ポリスチレン*3 (15)	スチレン*4 (5)	α, α' -ビス(ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシ- <i>m</i> -イソプロピル)ベンゼン*5 (1)
2	低密度ポリエチレン*2 (80)	ポリスチレン*3 (15)	スチレン*4 (5)	α, α' -ビス(ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシ- <i>m</i> -イソプロピル)ベンゼン*5 (1)
3	ポリプロピレン*1 (90)	ポリスチレン*3 (7)	スチレン*4 (3)	α, α' -ビス(ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシ- <i>m</i> -イソプロピル)ベンゼン*5 (0.6)
4	ポリプロピレン*1 (80)	ポリスチレン*3 (15)	スチレン*4 (5)	α, α' -ビス(ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシ- <i>m</i> -イソプロピル)ベンゼン*5 (1)
5	ポリプロピレン*1 (80)	ポリスチレン*3 (15)	スチレン*4 (5)	α, α' -ビス(ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシ- <i>m</i> -イソプロピル)ベンゼン*5 (1)

*1 住友化学工業(株)製、ノーブレンD501、230℃でのメルトフローインデックス0.4g/10分

*2 三菱化学(株)製、F141、190℃でのメルトフローインデックス4g/10分

*3 旭化成工業(株)製、スタイロン685、200℃でのメルトフローインデックス2.1g/10分

*4 和光純薬工業(株)製、(特級)

*5 日本油脂(株)製、パーブチルP、1分間半減期温度175℃

【0089】

【表2】

表1-(2)

比較例 番 号	ポリオレフィン系樹脂 (重量部)	ポリスチレン系樹脂 (重量部)	芳香族ビニル単量体 (重量部)	ラジカル重合開始剤 (重量部)
1	ポリプロピレン*1 (100)	—	—	—
2	ポリプロピレン*1 (80)	—	スチレン*3 (20)	α, α' -ビス(ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシ- <i>m</i> -イソプロピル)ベンゼン*4 (1)
3	ポリプロピレン*1 (80)	ポリスチレン*2 (20)	—	α, α' -ビス(ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシ- <i>m</i> -イソプロピル)ベンゼン*4 (1)
4	ポリプロピレン*1 (80)	ポリスチレン*2 (15)	スチレン*3 (5)	—

*1 住友化学工業(株)製、ノーブレンD501、230℃でのメルトフローインデックス0.4g/10分

*2 旭化成工業(株)製、スタイロン685、200℃でのメルトフローインデックス2.1g/10分

*3 和光純薬工業(株)製、(特級)

*4 日本油脂(株)製、パーブチルP、1分間半減期温度175℃

【0090】

【表3】

表2-(1)

実施例 番 号	第1段目の押出機内 での樹脂の溶融温度 (℃)	発泡剤の種類	発泡剤の圧入 時の圧力 (MPa)	第2段目の押出機内 での樹脂の冷却温度 (℃)
1	230	炭酸ガス	8	150
2	180	炭酸ガス	9	130
3	230	炭酸ガス	8	150
4	230	炭酸ガスと水 との混合物 ^{*1}	7	150
5	230	水	3 ^{*2}	150

*1 混合比1対1(質量比)

*2 樹脂100重量部に対し、発泡剤である水が5重量部の割合になるように圧入される。

【0091】

【表4】

表2-(2)

比較例 番 号	第1段目の押出機内 での樹脂の溶融温度 (℃)	発泡剤の種類	発泡剤の圧入 時の圧力 (MPa)	第2段目の押出機内 での樹脂の冷却温度 (℃)
1	230	炭酸ガス	7	150
2	230	炭酸ガス	8	150
3	230	炭酸ガス	8	150
4	230	炭酸ガス	8	150

【0092】

【表5】

表 3

実施例 番 号	発泡倍率 (倍)	独立気泡率 (%)	外 観
1	30.5	85	○
2	33.5	90	○
3	27	82	○
4	28	82	○
5	32	79	○
比較例 1	4.5	15	×
2	12.5	55	△
3	10.5	22	×
4	9.5	21	×

【0093】実施例6

実施例1と同様の方法で作製した改質ポリオレフィン系樹脂ペレット100重量部、第3リン酸カルシウム1重量部、水250重量部を加熱ジャケットを有する圧力容

器に仕込み、これを160℃に加熱することにより、この改質ポリオレフィン系樹脂ペレットが一部溶融する状態に保持した。つづいて、この圧力容器内に炭酸ガスを8MPaの圧力で圧入し、この状態で2時間攪拌して炭酸ガスを改質ポリオレフィン系樹脂ペレットに含浸させた。

【0094】そののち、前記圧力容器の下部に設けたオリフィスを通して、前記改質ポリオレフィン系樹脂ペレットを常温常圧の大気中に放出することにより、ビーズ状の発泡体をえた。

【0095】このビーズ状の発泡体の発泡倍率および独立気泡率を実施例1と同様の方法で評価し、気泡径をつぎの方法により評価した。

【0096】なお、ビーズ状の発泡体の気泡径は、この発泡体をカッターで切断し、その断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、100個の気泡の直径を測定し、その平均値を算出することにより求める。

【0097】その結果、えられたビーズ状の発泡体の発泡倍率が40倍であり、独立気泡率が95%であり、ビーズ状の発泡体の気泡径が0.4mmであった。

【0098】実施例6により、本発明によれば、ビーズ状の発泡体においても、発泡倍率が高く、独立気泡率が高く、気泡径が微細なものを製造しうることが判る。

【 0 0 9 9 】

【発明の効果】ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族ビニル単量体およびラジカル重合開始剤を溶融混練してえられる改質ポリプロピレン系樹脂に、発

泡剤として炭酸ガスおよび／または水を溶解または分散させたのち、発泡させることにより、発泡倍率が高く、独立気泡率が高く、外観美麗な改質ポリオレフィン系樹脂からなる発泡体がえられる。